

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **06-079789**(43)Date of publication of application : **22.03.1994**

(51)Int.Cl.

B29C 65/52
C09J 5/00
// C08K 5/56
C08L 23/02
B29K 23:00(21)Application number : **04-263023**(71)Applicant : **NIPPON PETROCHEM CO LTD**
NAGASE CHIBA KK(22)Date of filing : **03.09.1992**(72)Inventor : **NAGAI MAMORU**
KOBAYASHI MASATOSHI
AMANO HIROSHI**(54) BONDING OF POLYOLEFINIC SYNTHETIC RESIN MOLDED PRODUCT****(57)Abstract:**

PURPOSE: To inexpensively and safely bond a polyolefinic synthetic resin molded product in an extremely simple manner so as to develop practically sufficient bonding force without generating a problem of environmental pollution.

CONSTITUTION: When a molded product composed of a resin compsn. obtained by compounding 0.05-5.0 pts.wt. of at least one kind of an organometal compd. (B) selected from a silane compd., a titanate compd. and an aluminum compd. with 100 pts.wt. of a polyolefinic synthetic resin (A) is bonded to the same molded product or other substance, the surface of the molded product is irradiated with ultraviolet rays with a wavelength of 300nm or less and the irradiated molded product is bonded by a curable adhesive.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3421754

[Date of registration] 25.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] As opposed to the polyolefine system synthetic-resin 100 weight section (A) (B) silane system compound, The mold goods of the resin constituent which comes to blend at least one sort of organometallic compounds 0.05 chosen from a titanate compound and an aluminum system compound -- the 5.0 weight sections mutual -- or the adhesion approach of the polyolefine system synthetic-resin mold goods characterized by facing pasting up with other matter, irradiating the ultraviolet rays which use wavelength of 300nm or less as the main wavelength components on the front face of these mold goods, and pasting up with hardening mold adhesives.

[Claim 2] (A) the mold goods of the resin constituent which come to blend (B) silane system compound 0.05 -- the 5.0 weight sections to the polyolefine system synthetic resin 100 weight section -- mutual -- or the adhesion approach of the polyolefine system synthetic resin mold goods characterize by face paste up with other matter, irradiate the ultraviolet rays which use wavelength of 300nm or less as the main wavelength components on the front face of these mold goods, and paste up with hardening mold adhesives.

[Claim 3] (A) the mold goods of the resin constituent which comes to blend the (B) titanate compound 0.05 -- the 5.0 weight sections to the polyolefine system synthetic resin 100 weight section -- mutual -- or the adhesion approach of the polyolefine system synthetic resin mold goods characterize by face paste up with other matter, irradiate the ultraviolet rays which use wavelength of 300nm or less as the main wavelength components on the front face of these mold goods, and paste up with hardening mold adhesives.

[Claim 4] (A) the mold goods of the resin constituent which come to blend (B) aluminum system compound 0.05 -- the 5.0 weight sections to the polyolefine system synthetic resin 100 weight section -- mutual -- or the adhesion approach of the polyolefine system synthetic resin mold goods characterize by face paste up with other matter, irradiate the ultraviolet rays which use wavelength of 300 nm or less as the main wavelength components on the front face of this mold goods, and paste up with hardening mold adhesives.

[Claim 5] The adhesion approach of polyolefine system synthetic-resin mold goods according to claim 1 to 4 that hardening mold adhesives are at least one sort chosen from the inside of epoxy system adhesives, polyurethane adhesive, and reaction type acrylic adhesives.

[Claim 6] The adhesion approach of the polyolefine system synthetic-resin mold goods according to claim 1 to 5 which use as the main wavelength components wavelength whose ultraviolet rays are 184.9nm.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the adhesion approach of polyolefine system synthetic-resin mold goods.

[0002]

[Description of the Prior Art] A chain is the chemical structure of a saturated hydrocarbon mold, and since degree of crystallinity is comparatively high, the front face of mold goods is inactive, and junction by adhesives is difficult for polyolefine system synthetic resin, such as polypropylene. Although an injection-molded product, a blow molding article, a compression-molding article, an extrusion-molding article (a film, a sheet, a pipe, a profile extrusion article, extrusion covering article), etc. are included by the mold goods of such polyolefine system synthetic resin Although suitable pretreatment is required and sandblasting processing, chromic-acid-mixture processing, flame treatment, corona discharge treatment, plasma treatment, surface functional group graft processing, surface light graft-ized processing, etc. are conventionally used or considered when pasting up these mold goods It is not the approach all are satisfying.

[0003] Sandblasting processing is the approach of making granular abrasives collide with a mold-goods front face, and carrying out surface roughening at high speed. By this approach, since work environment and a product become dirty with granular abrasives, when it is necessary to rinse after processing, the problem that a front face reduces worth of mold goods [a dry area and] by processing is included. Although chromic-acid-mixture processing heats chromic acid mixture (the potassium-dichromate 75 section, water 120 section, concentrated-sulfuric-acid 1500 section) at about 100 degrees C and immerses for them and processes mold goods to this, its burden which defanging of processing waste fluid takes is large. Although flame treatment processes the front face of mold goods with the oxidizing flame of the gas which mixed the excess air, deformation by heat and melting may happen. Although corona discharge treatment is the approach of processing film-like mold goods in the gap of an electrode and a metal roll, applying through and the high voltage, it is impossible. [of processing of mold goods other than a film] Although plasma treatment makes a mold-goods front face cause a chemical change by the ionized gas, its costs which time amount is taken in order to make it a vacuum, and a facility takes are high.

[0004] After carrying out UV irradiation in chlorine gas, there is the approach of processing with alkali etc. in surface functional group graft processing. However, it is a problem to use very dangerous chlorine gas. Although there is the approach of photopolymerizing acrylamide etc. in the ambient atmosphere by which oxygen was intercepted in the mold goods which scoured the benzophenone etc. to the low activity giant molecule etc. in surface light graft-ized processing, down stream processing is very complicated and a difficulty is in economical efficiency. The attempt which denaturalizes chemically in the polyolefine itself [other than such a surface activity-ized approach], and gives an adhesive property occurs. Although the typical thing tends to denaturalize polyolefine with a carboxylic acid (anhydride) like a maleic anhydride and it is going to give an adhesive property, the adhesive strength is not yet enough to use such denaturation polyolefine for the aforementioned application field.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention has practically sufficient adhesive strength, makes it very simple, it is advantageous in cost, and is safe, and makes it the technical problem to offer the adhesion approach of polyolefine system synthetic-resin mold goods without a pollution problem.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention, as a result of inquiring wholeheartedly that said technical problem should be solved. Namely, claim 1 of this invention receives the (A) polyolefine system synthetic-resin 100 weight section. (B) the mold goods of the resin constituent which comes to blend at least one sort of organometallic compounds 0.05 chosen from a silane system compound, a titanate compound, and an aluminum system compound – the 5.0 weight sections mutual – or it faces pasting up with other matter, the ultraviolet rays which use wavelength of 300nm or less as the main wavelength components on the front face of these mold goods are irradiated, and the adhesion approach of the polyolefine system synthetic-resin mold goods characterized by pasting up with hardening mold adhesives is offered.

[0007] Claim 2 of this invention receives the (A) polyolefine system synthetic-resin 100 weight section. (B) the mold goods of the resin constituent which comes to blend the silane system compound 0.05 – the 5.0 weight sections mutual – or it faces pasting up with other matter, the ultraviolet rays which use wavelength of 300nm or less as the main wavelength components on the front face of these mold goods are irradiated, and the adhesion approach of the polyolefine system synthetic-resin mold goods characterized by pasting up with hardening mold adhesives is offered.

[0008] the mold goods of the resin constituent with which claim 3 of this invention come to blend the (B) titanate compound 0.05 – the 5.0 weight sections to the (A) polyolefine system synthetic-resin 100 weight section – mutual – or it face paste up with other matter, the ultraviolet rays which use wavelength of 300nm or less as the main wavelength components on the front face of these mold goods irradiate, and the adhesion approach of the polyolefine system synthetic-resin mold goods characterize by to paste up with hardening mold adhesives offer.

[0009] Claim 4 of this invention receives the (A) polyolefine system synthetic-resin 100 weight section. (B) the mold goods of the resin constituent which comes to blend the aluminum system compound 0.05 – the 5.0 weight sections mutual – or it faces pasting up with other matter, the ultraviolet rays which use wavelength of 300nm or less as the main wavelength components on the front face of these mold goods are irradiated, and the adhesion approach of the polyolefine system synthetic-resin mold goods characterized by pasting up with hardening mold adhesives is offered.

[0010] The following are illustrated as (A) polyolefine system synthetic resin used in this invention.

(1) homopolymer [of a propylene]; -- a propylene, and a block with alpha olefins, such as ethylene and butene-1, or random-copolymer; quantity, inside and low-density-polyethylene; straight chain-like low-density-polyethylene; -- polyolefines, such as ethylene system polymer; polybutenes, such as ethylene-vinyl ester copolymers with ethylene-alpha, such as a super-low-density-polyethylene; ethylene-ethyl-acrylate copolymer, beta and unsaturated carboxylic acid, or its derivative, such as a copolymer; ethylene-vinylacetate copolymer, and the poly methyl pentene.

(2) An alloy with at least one sort of engineering plastics, such as the above-mentioned polyolefines or other giant molecules, for example, a polyamide, polyester, polystyrene, ABS, polyphenylene ether, and a polycarbonate, a blend object.

[0011] Moreover, additives, such as an antioxidant, a weathering agent, lubricant, a nucleating agent, a plasticizer, an antistatic agent, and a flame retarder, may be added to these resin if needed.

[0012] The (B) organometallic compound used for this invention is an organometallic compound chosen from a silane system compound, a titanate compound, and an aluminum system compound. As a silane system compound here Vinyltriethoxysilane, vinyltriethoxysilane, Vinyl trichlorosilan, a vinyl tris (beta methoxyethoxy) silane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, beta-(3, 4 epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxypropylmethyldietoxysilane, N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-chloropropyltrimethoxysilane, etc. are mentioned. As a titanate compound, isopropylisostearoyl titanate, Isopropyl tris (dioctylpyrophosphate) titanate, Isopropanal PIRUTORI (N-aminoethyl) titanate,

tetra-octyl bis(JITORIDE sill phosphite) titanate, Tetrapod (2 and 2-diaryl oxymethyl-1-butyl) bis (JITORIDESHIRU) phosphite titanate, a screw (dioctylpyrophosphate titanate and bis (dioctylpyrophosphate) ethylene titanate --) Isopropanal PIRUTORI octanoyl titanate, isopropyl dimethacryl isostearoyl titanate, Isopropyl tridodecyl benzenesulphonyl titanate, isopropyl ISOSUTEAROIIRUJI acrylic titanate, Isopropanal PIRUTORI (dioctyl phosphate) titanate, isopropyl TORIKUMIRU phenyl titanate, tetra-isopropyl bis(dioctyl phosphite) titanate, etc. are mentioned. Aceto alkoxy aluminum JIISOPUROIPIRETO is mentioned as an aluminum system compound. (B) The loadings of an organometallic compound are the rate of the arbitration of the 0.05 – 5.0 weight section to the (A) polyolefine system synthetic-resin 100 weight section. Since the loadings of the improvement effectiveness of adhesive strength are not enough in under the 0.05 weight section, and it oozes from (A) polyolefine system synthetic resin when exceeding the 5.0 weight sections, and the fall of adhesive strength is remarkable, it is not desirable.

[0013] There is especially no limit in the approach of blending the above-mentioned (B) organometallic compound with (A) polyolefine system synthetic resin, and you may blend with (A) polyolefine system synthetic resin directly, and may dilute and use it for a suitable solvent.

[0014] There is no limit special to the approach of manufacturing the polyolefine system synthetic-resin constituent of this invention, and it can use the usual well-known approach. From a industrial standpoint, generally, the (B) organometallic compound is blended with (A) polyolefine system synthetic resin at homogeneity, and the approach of kneading in the state of melting is taken. Kneading equipments, such as a Banbury mixer currently generally used, an extruder, a roll, and various kinds of kneaders, can be used for melting kneading. On the occasion of combination, each (A) polyolefine system synthetic resin is in the condition of powder or a pellet, and since the (B) organometallic compound is in the condition of a liquid, it is desirable to mix to homogeneity with equipment like a tumbler or a HENSHIRU mixer.

[0015] The adhesives used by this invention are the adhesives of a hardening mold fundamentally, and its adhesives of an epoxy system, a polyurethane system, and reaction type acrylic are especially desirable. Epoxy system adhesives are an epoxy resin, a curing agent, and a thing that uses an amine system compound as a principal component preferably. As an epoxy resin, if it has two or more epoxy groups in 1 molecule, there will be especially no limit. For example, the bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, A bisphenol smooth S form epoxy resin, a phenol novolak mold epoxy resin, Cycloaliphatic epoxy resin, a heterocycle type epoxy resin, a glycidyl ester system epoxy resin, A glycidyl amine system epoxy resin, a ** bromine epoxy resin, a hydrogenation bisphenol A mold epoxy resin, Aliphatic series system epoxy resins, such as propylene glycol glycidyl ether and pentaerythritol polyglycidyl ether, an urethane modified epoxy resin, etc. are mentioned, two or more sorts may be mixed and these epoxy resins may be used.

[0016] Moreover, mono-epoxy compounds, such as butyl glycidyl ether, phenyl glycidyl ether, KURESHIRU glycidyl ether, and glycidyl ether of fatty alcohol, may be blended if needed for a viscosity down.

[0017] By this invention, as an amine compound which is the desirable curing agent used for an epoxy resin For example, fatty amine like diethylenetriamine, triethylenetetramine, and diethylamino propylamine; A MENSENJI amine, Isophorone diamine, bis(4-amino-3-methylcyclohexyl) methane, alicyclic polyamine; like N-aminoethyl piperazine -- aliphatic series polyamine; containing a ring like meta-xylene diamine -- the 1st, the 2nd, and the polyethyleneimine; meta-phenylenediamine that has tertiary amine nitrogen in 1 molecule -- Methylenedianiline, aromatic series polyamine like diamino diphenyl sulfone; The above-mentioned aliphatic series polyamine, The polyamine compound containing a ring, such as aliphatic series polyamine and aromatic series polyamine, the well-known denaturation approach, For example, a Michael addition reaction with an addition reaction with an epoxy compound, acrylonitrile, acrylic ester, etc., Denaturation polyamine denaturalized and obtained by a Mannich reaction with a methylol compound etc.; 2-methylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, An imidazole system compound like 1-cyanoethyl-2-methylimidazole; tree 2-ethylhexyl acid chloride of tertiary amine; tris dimethylamino methyl phenol like tris dimethylamino methyl phenol etc. is mentioned.

[0018] moreover, bar SAMIDO (made in HENKEN Hakusui) of marketing generated mainly by the condensation reaction of dimer acid and polyamine, toe MAIDO (product made from the Fuji-ized

business industry), and a Pacific saury — the polyamide polyamine known for trade names, such as id (product made from the Sanwa chemical industry) and lacquer enamel MAIDO (product made from the Dainippon Ink-ized business industry), is mentioned. Furthermore, the latency curing agent shown in what hardened at 70–80 degrees C, for example, JP,60-4524,A, JP,62-26523,A, and JP,1-254731,A can also be used. To an epoxy resin, powder, such as an inorganic system bulking agent, for example, a silica, quartz glass, a mica, a calcium carbonate, an alumina, talc, clay, a graphite, and carbon black, can also be added besides the above principal component if needed. Furthermore, in order to raise hardenability, well-known hardening accelerators, such as a phenol, nonyl phenol, salicylic acid, and a triphenyl FOSU fight, can also be used.

[0019] As for the polyurethane adhesive used by this invention, auxiliary components, such as a catalyst, a stabilizing agent, a pigment, a bulking agent, and a tackifier, are blended if needed including an isocyanate component and a polyol component as a fundamental component. Those denaturation object besides aliphatic series system isocyanate, alicycle group system isocyanate, and aromatic series isocyanate is included by the isocyanate component. As aliphatic series system isocyanate, hexamethylene di-isocyanate is mentioned and isophorone diisocyanate is mentioned as alicycle group system isocyanate, for example. As aromatic series system isocyanate, tolylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, polymeric diphenylmethane diisocyanate, triphenylmethane triisocyanate, tris (isocyanate phenyl) thio phosphate, etc. are mentioned, for example. As an isocyanate denaturation object, an urethane prepolymer, hexamethylene di-isocyanate view let, hexamethylene di-isocyanate, a trimer, an isophorone diisocyanate trimer, etc. are mentioned, for example.

[0020] As a polyol component, polyether polyol; poly caprolactones, such as low-molecular-weight polyol; polyethylene glycols, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, and trimethylol propane, a polypropylene glycol, a polytetramethylene glycol, ethylene oxide / propylene oxide copolymer, a Pori beta-methyl-delta-butyrolactone, the polyester from diol and a dibasic acid, etc. are mentioned, for example. In addition, hydroxyl-group content liquid polybutadiene, castor oil, polycarbonate diol, acrylic polyol, etc. are mentioned.

[0021] as an auxiliary component — bulking agents, such as tackifier; carbonic acid money SHIUMU, such as coupling agent; terpene resin, such as a silane coupling agent and a titanium coupling agent, phenol resin, a terpene, rosin resin, and xylene resin, clay, titanium oxide, carbon black, and Aerosil, and a thixotropy agent — stabilizers, such as; ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, a heat-resistant stabilizer, and a hydrolysis-proof stabilizer, etc. are mentioned.

[0022] In this invention, urethane system adhesives can be used also in which a 1 liquid type and 2 liquid type mode. Moreover, the reaction type by 2 liquid mixing, a moisture hardening mold, and a heat-curing mold are included by the hardening type.

[0023] The reaction type acrylic adhesives used by this invention are the liquefied adhesives which use an acrylic monomer or oligomer as a principal component, and are hardened by anionic polymerization, the radical polymerization, and redox polymerization on the occasion of adhesion. The instantaneous adhesive of the anionic polymerization mold which the thing of the conventional various kinds is known as such reaction type acrylic adhesives, for example, uses 2-cyano acrylic ester as a principal component, the acrylic adhesives (SGA) of the redox polymerization mold which uses methacrylic ester as a principal component, the ultraviolet curing mold adhesives of the radical polymerization mold by ***** which uses polyfunctional acrylic ester and polyfunctional methacrylic ester as a principal component, etc. are mentioned.

[0024] Although ultraviolet rays are irradiated in advance of adhesion in this invention on the front face of polyolefine system synthetic-resin mold goods (only henceforth mold goods), the light irradiated in this case is special ultraviolet rays which have exposure wavelength in a field 300nm or less. An operation of the ultraviolet rays over polyolefine system resin mold goods changes with wavelength, and is more more effective. [of the short wavelength] Therefore, 300nm or less, the thing of total energy which the light energy of short wavelength occupies 85% or more is desirable, and the ultraviolet rays which make nearly 185nm operation wavelength are preferably more desirable still than 254nm. Therefore, as for the quality of the material of a UV irradiation lamp, what has the high permeability of the ultraviolet rays of short wavelength is desirable, and it is desirable. [of synthetic quartz glass with purity higher than natural quartz glass]

[0025] When irradiating ultraviolet rays on the surface of mold goods, the distance of mold goods and a lamp has the still more preferably desirable range of 5-30cm at about 1-50cm. In 1cm or less, an irradiation range is irradiated too much and may deteriorate chemically [the front face of mold goods]. Moreover, this distance may not be acquired for adhesive strength that 50cm or more of exposure reinforcement is insufficient, and sufficient. Although it is arbitrary about irradiation time, when adhesive strength with this as sufficient as short ** past ** may not be obtained and time amount is too long conversely, since it irradiates too much and the degradation phenomenon of resin may be caused, 20 seconds - about 5 minutes are the realistic processing time (when especially an irradiation range is short).

[0026] The approach of applying adhesives to mold goods by this invention is not limited, but various kinds of well-known approaches are conventionally chosen appropriately according to the configuration of mold goods. As such the method of application, the brush applying method, a spray method, dip coating, the roll coat method, etc. are mentioned.

[0027]

[Effect of the Invention] As mentioned above, surface treatment of the polyolefine system synthetic-resin mold goods can be carried out using special ultraviolet rays, this invention is the approach of pasting up with the adhesives of a hardening mold, can paste [to the low polyolefine system synthetic-resin mold goods of the surface activity made conventionally difficult / adhesion /, it is simple and safe and a pollution problem is not caused, but / it is cheap cost, and] up various ingredients by firm adhesive strength, and gives the effective pasting-up method industrially. An injection-molded product, a blow molding article, a compression-molding article, an extrusion-molding article (a film, a sheet, a pipe, a profile extrusion article, extrusion covering article), etc. are included by the polyolefine system synthetic resin set as the object of this invention, and the mold goods are used for large areas, such as a building material, wrapping, household articles, and office supplies, including industrial ingredients, such as autoparts and an electrical part. In this invention, moreover, the ingredient of the other party to polyolefine system synthetic-resin mold goods Can be polyolefine system synthetic resin of the same kind, and also Polyester, A polyamide, polystyrene, polyurethane, a polycarbonate, an epoxy resin, Polyimide, phenol resin, a polyether ether ketone, polybutylene terephthalate, Polyphenylene ether, polyphenylene sulfide, polyethylene terephthalate, Metals, such as synthetic resin, such as polyether sulphone, ABS plastics, and polyacetal, aluminum, copper, iron, stainless steel, and zinc, the film and board of an alloy, its workpiece, or mold goods; various ceramic mold goods, a cross, fiber, paper, wood, etc. are mentioned.

[0028]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these although an example explains this invention concretely. In addition, each the section and % which are shown below are weight criteria.

[0029] An example 1 - 14(A) polyolefine synthetic resin, and the (B) organometallic compound were blended as shown in Table 1, and the constituent was obtained using the kneading extruder (the Nakatani machine incorporated company make, NVC-50). About this constituent, the plate with a thickness of 3mm was fabricated using the injection molding machine (Toshiba Machine Co., Ltd., IS-100).

[0030] Next this shaping plate was cut into 10mm width of face, it put on the bottom of a low-pressure mercury lamp (the Sen Lights Corp. make, SUV-110), the distance of the light source and a shaping plate front face was kept at 5cm, and it irradiated for 2 minutes in the air ambient atmosphere. However, the low-pressure mercury lamp used here is created using the synthetic quartz whose permeability of the light which can be put on the wavelength of 185nm is 85% or more.

[0031] Next, the following adhesives (C1-C3) were applied to this irradiated shaping plate, and the mild steel plate (JIS G3141, 125x25x1.6mm) which carried out wiping with the acetone was stuck by pressure with lamination and a clip by overlap 7mm, and was heat-treated at 80 degrees C for 1 hour. Thus, the **** shear bonding strength in 25 degrees C of the obtained test piece was measured, and the result was shown in Table 1. In addition, measurement of **** shear bonding strength was performed on condition that crosshead speed 5 mm/min using the Instron universal testing machine.

[0032] By the approach same to the polyolefin resin shaping plate shown in one to example of comparison 4 table 1 as said example, ultraviolet rays were irradiated, it pasted up and the **** shear bonding strength of the obtained test piece was measured. The result is shown in Table 1.

[0033] The **** shearing strength of the test piece at the time of pasting up about the polyolefine system resin shaping plate shown in five to example of comparison 6 table 1, without irradiating ultraviolet rays is shown in Table 1. In addition, the contents of the polyolefine synthetic resin used in this example and the example of a comparison, an organometallic compound, and adhesives are shown below.

(A) Polyolefine synthetic-resin (A1) PP: "an ethylene propylene block copolymer" (MFR=8g /, 10min) (the Nippon Oil chemistry incorporated company make)

(A2) PE: "high density polyethylene" (consistency = 0.963, MFR=5g /, 10min) (the Nippon Oil chemistry incorporated company make)

(B) organometallic compound (B1) silane system compound: -- "vinyltrimetoxysilane" "trade name: -- KBM1003 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)

(B-2) -- silane system compound: "beta-(3, 4 epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane" -- "trade name: -- KBM303" (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)

(B3) silane system compound: "N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane" -- "trade name: -- KBM603" (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)

(B4) -- titanate compound: "TORIPUROPURUTORI isostearoyl titanate" -- "trade name: -- KRTTS" (Ajinomoto Co., Inc. make)

(B5) -- aluminum system compound: "aceto alkoxy aluminum JIISOPUROPURETO" -- "trade name: -- AL-M" (Ajinomoto Co., Inc. make)

(C) Adhesives (C1) epoxy system adhesives : the bisphenol A mold epoxy resin, the trade name "Araldite AW106" 100 weight section and a curing agent, mixture of the "hardener HV953trade-name U" 80 weight section (all are the Nagase tibia incorporated company make). Both were mixed just before spreading.

(C2) urethane system adhesives: -- the mixing ratio of a trade name "URALANE5772A (base resin)", "URALANE5772B (curing agent)", base resin, and a curing agent -- =100 / 23 (weight ratio), and reaction type (C(product made from FURANE PRODUCTSCO.) 3) acrylic adhesives: -- a trade name "hard rock E-510K-07" (DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make)

[0034]

[Table 1]

番 号	成分 (A)		成分 (B)		接 着 剤	引張せん断 接着強さ k g / c m ²
	種類	重量部	種類	重量部		
実施例 1	A 1	1 0 0	B 1	1 . 5	C 1	8 4
実施例 2	A 1	1 0 0	B 2	1 . 5	C 1	8 6
実施例 3	A 1	1 0 0	B 3	1 . 5	C 1	8 0
実施例 4	A 1	1 0 0	B 4	1 . 5	C 1	8 2
実施例 5	A 1	1 0 0	B 5	1 . 5	C 1	8 3
実施例 6	A 2	1 0 0	B 1	1 . 5	C 1	8 0
実施例 7	A 2	1 0 0	B 2	1 . 5	C 1	8 2
実施例 8	A 2	1 0 0	B 3	1 . 5	C 1	8 1
実施例 9	A 2	1 0 0	B 4	1 . 5	C 1	8 2
実施例 1 0	A 2	1 0 0	B 5	1 . 5	C 1	8 2
実施例 1 1	A 1	1 0 0	B 1	1 . 5	C 2	8 3
実施例 1 2	A 1	1 0 0	B 1	1 . 5	C 3	8 4
実施例 1 3	A 1	1 0 0	B 1	0 . 0 3	C 1	3 5
実施例 1 4	A 1	1 0 0	B 1	6 . 0	C 1	4 2
比較例 1	A 1	1 0 0			C 1	1 7
比較例 2	A 2	1 0 0			C 1	1 8
比較例 3	A 1	1 0 0			C 2	1 4
比較例 4	A 1	1 0 0			C 3	1 0
比較例 5	A 1	1 0 0			C 1	接着せず
比較例 6	A 2	1 0 0			C 1	接着せず

[0035] According to this invention, polyolefine system resin mold goods can be pasted up by strong adhesive strength so that the result of Table 1 may show.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-79789

(43) 公開日 平成6年(1994)3月22日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
B29C 65/52		7639-4F
C09J 5/00	JGL	7415-4J
// C08K 5/56		
C08L 23/02	KFQ	7107-4J
B29K 23:00		

審査請求 未請求 請求項の数6 (全7頁)

(21) 出願番号	特願平4-263023	(71) 出願人	000231682 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)9月3日	(71) 出願人	000214250 長瀬チバ株式会社 大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号
		(72) 発明者	永井 守 神奈川県川崎市中原区宮内438
		(72) 発明者	小林 昌利 神奈川県横浜市磯子区磯子8-11
		(72) 発明者	天野 博 兵庫県龍野市龍野町中井236 長瀬チバ株式会社龍野工場内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法

(57) 【要約】

【目的】 実用上充分な接着力を有し、非常に簡便にしてコスト的に有利であり、かつ安全で公害問題のないポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法を提供する。

【構成】 (A) ポリオレフィン系合成樹脂100重量部に対して、(B) シラン系化合物、チタネート系化合物およびアルミニウム系化合物の中から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物0.05~5.0重量部を配合してなる樹脂組成物の成形品を、相互にあるいは他の物質と接着するに際し、該成形品の表面に300nm以下の波長を主な波長成分とする紫外線を照射し、硬化型接着剤により接着することを特徴とするポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオレフィン系合成樹脂100重量部に対して、(B) シラン系化合物、チタネート系化合物およびアルミニウム系化合物の中から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物0.05~5.0重量部を配合してなる樹脂組成物の成形品を、相互にあるいは他の物質と接着するに際し、該成形品の表面に300nm以下の波長を主な波長成分とする紫外線を照射し、硬化型接着剤により接着することを特徴とするポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法。

【請求項2】 (A) ポリオレフィン系合成樹脂100重量部に対して、(B) シラン系化合物0.05~5.0重量部を配合してなる樹脂組成物の成形品を、相互にあるいは他の物質と接着するに際し、該成形品の表面に300nm以下の波長を主な波長成分とする紫外線を照射し、硬化型接着剤により接着することを特徴とするポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法。

【請求項3】 (A) ポリオレフィン系合成樹脂100重量部に対して、(B) チタネート系化合物0.05~5.0重量部を配合してなる樹脂組成物の成形品を、相互にあるいは他の物質と接着するに際し、該成形品の表面に300nm以下の波長を主な波長成分とする紫外線を照射し、硬化型接着剤により接着することを特徴とするポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法。

【請求項4】 (A) ポリオレフィン系合成樹脂100重量部に対して、(B) アルミニウム系化合物0.05~5.0重量部を配合してなる樹脂組成物の成形品を、相互にあるいは他の物質と接着するに際し、該成形品の表面に300nm以下の波長を主な波長成分とする紫外線を照射し、硬化型接着剤により接着することを特徴とするポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法。

【請求項5】 硬化型接着剤が、エポキシ系接着剤、ポリウレタン系接着剤、および反応型アクリル系接着剤の中より選ばれた少なくとも1種である請求項1~4のいずれかに記載のポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法。

【請求項6】 紫外線が184.9nmの波長を主な波長成分とする請求項1~5のいずれかに記載のポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術およびその問題点】 ポリプロピレン等のポリオレフィン系合成樹脂は、分子鎖が飽和炭化水素型の化学構造であり、かつ結晶化度が比較的高いので成形品の表面が不活性であり、接着剤による接合が困難である。このようなポリオレフィン系合成樹脂の成形品には、射出成形品、中空成形品、圧縮成形品、押出成形品

(フィルム、シート、パイプ、異形押出品、押出被覆品)等が包含されるが、これらの成形品を接着する場合は適切な前処理が必要であり、従来はサンドブラスト処理、クロム酸混液処理、火炎処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、表面官能基付与処理、表面光グラフト化処理などが用いられあるいは検討されているが、いずれも満足できる方法でない。

【0003】 サンドブラスト処理は、粒状研削材を高速で成形品表面に衝突させ粗面化する方法である。この方法では、粒状研削材により作業環境や製品が汚れるので処理後に水洗する必要がある上、処理により表面が荒れ、成形品の価値を低下させるという問題を含む。クロム酸混液処理は、クロム酸混液(重クロム酸カリウム75部、水120部、濃硫酸1500部)を100℃位に加熱し、これに成形品を浸漬して処理するものであるが、処理廃液の無害化に要する負担が大きい。火炎処理は、過剰空気を混入したガスの酸化炎で成形品の表面を処理するものであるが、熱による変形、溶融が起こることがある。コロナ放電処理は、電極と金属ロールの間にフィルム状の成形品を通し、高電圧をかけて処理する方法であるが、フィルム以外の成形品の処理ができない。プラズマ処理は、電離したガスで成形品表面に化学変化を起こさせるものであるが、真空にするため時間がかかり、また設備に要する費用が高い。

【0004】 表面官能基付与処理には、塩素ガス中で紫外線照射してからアルカリで処理する方法などがある。しかし極めて危険な塩素ガスを使うのが問題である。表面光グラフト化処理には、低活性高分子にベンゾフェノン等を練り込んだ成形品を酸素が遮断された雰囲気でアクリルアミド等を光重合する方法などがあるが、処理工程が極めて複雑で経済性に難点がある。このような表面活性化方法の他に、ポリオレフィン自体を化学的に変性し接着性を持たせる試みがある。その代表的なものはポリオレフィンを無水マレイン酸のようなカルボン酸(無水物)で変性し接着性をもたせようとするものであるが、このような変性ポリオレフィンには、前記の用途分野に利用するにはその接着力は未だ十分ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、実用上十分な接着力を有し、非常に簡便にしてコスト的に有利であり、かつ安全で公害問題のないポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法を提供することをその課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の請求項1は、(A) ポリオレフィン系合成樹脂100重量部に対して、(B) シラン系化合物、チタネート系化合物およびアルミニウム系化合物の中から選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物0.05~5.0重量部を配合してなる樹脂組成物の成

形品を、相互にあるいは他の物質と接着するに際し、該成形品の表面に300nm以下の波長を主な波長成分とする紫外線を照射し、硬化型接着剤により接着することを特徴とするポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法を提供するものである。

【0007】本発明の請求項2は、(A)ポリオレフィン系合成樹脂100重量部に対して、(B)シラン系化合物0.05~5.0重量部を配合してなる樹脂組成物の成形品を、相互にあるいは他の物質と接着するに際し、該成形品の表面に300nm以下の波長を主な波長成分とする紫外線を照射し、硬化型接着剤により接着することを特徴とするポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法を提供するものである。

【0008】本発明の請求項3は、(A)ポリオレフィン系合成樹脂100重量部に対して、(B)チタネート系化合物0.05~5.0重量部を配合してなる樹脂組成物の成形品を、相互にあるいは他の物質と接着するに際し、該成形品の表面に300nm以下の波長を主な波長成分とする紫外線を照射し、硬化型接着剤により接着することを特徴とするポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法を提供するものである。

【0009】本発明の請求項4は、(A)ポリオレフィン系合成樹脂100重量部に対して、(B)アルミニウム系化合物0.05~5.0重量部を配合してなる樹脂組成物の成形品を、相互にあるいは他の物質と接着するに際し、該成形品の表面に300nm以下の波長を主な波長成分とする紫外線を照射し、硬化型接着剤により接着することを特徴とするポリオレフィン系合成樹脂成形品の接着方法を提供するものである。

【0010】本発明において用いられる(A)ポリオレフィン系合成樹脂としては、以下のものが例示される。

(1) プロピレンのホモポリマー；プロピレンと、たとえばエチレン、ブテン-1などの α -オレフィンとのブロックまたはランダム共重合体；高・中・低密度ポリエチレン；直鎖状低密度ポリエチレン；超低密度ポリエチレン；エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のエチレン- α , β -不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体；エチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレン-ビニルエステル共重合体等のエチレン系重合体；ポリブテン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン。

(2) 上記ポリオレフィン同士、あるいは他の高分子、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ABS、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート等の少なくとも1種のエンジニアリングプラスチックとのアロイ、ブレンド物。

【0011】また、これらの樹脂には、必要に応じて、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、造核剤、可塑剤、帯電防止剤、難燃剤等の添加剤を加えてもよい。

【0012】本発明に用いられる(B)有機金属化合物は、シラン系化合物、チタネート系化合物およびアルミ

ニウム系化合物の中から選ばれる有機金属化合物である。ここで、シラン系化合物としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。チタネート系化合物としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパロホスフェート)チタネート、ビス(ジオクチルパロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネートなどが挙げられる。アルミニウム系化合物としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートが挙げられる。(B)有機金属化合物の配合量は、

(A)ポリオレフィン系合成樹脂100重量部に対して、0.05~5.0重量部の任意の割合である。その配合量が0.05重量部未満では接着力の向上効果が充分でなく、5.0重量部を超える場合は(A)ポリオレフィン系合成樹脂からにじみでて接着力の低下が著しいので好ましくない。

【0013】上記(B)有機金属化合物を(A)ポリオレフィン系合成樹脂に配合する方法には特に制限はなく、直接(A)ポリオレフィン系合成樹脂に配合してもよく、適当な溶剤に希釈して使用してもよい。

【0014】本発明のポリオレフィン系合成樹脂組成物を製造する方法には特別の制限はなく、通常の公知の方法を用いることができる。工業的見地から、一般的には、(A)ポリオレフィン系合成樹脂に(B)有機金属化合物を均一に配合し、熔融状態で混練する方法がとられる。熔融混練には一般に使用されているバンバリーミキサー、押出機、ロール、各種のニーダー等の混練装置

を用いることができる。配合に際しては、(A)ポリオレフィン系合成樹脂はいずれも粉末ないしはペレットの状態であり、(B)有機金属化合物は液体の状態であるのでタンブラーもしくはヘンシルミキサーのような装置で均一に混合することが好ましい。

【0015】本発明で使用される接着剤は、基本的には硬化型の接着剤であり、特にエポキシ系、ポリウレタン系および反応型アクリル系の接着剤が好ましい。エポキシ系接着剤は、エポキシ樹脂と硬化剤、好ましくはアミン系化合物とを主成分とするものである。エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基をもつものであれば特に制限はなく、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジリアミン系エポキシ樹脂、含ブロムエポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレングリコールグリシジリエーテルやペンタエリスリトールポリグリシジリエーテルなどの脂肪族系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂等が挙げられ、これらエポキシ樹脂は2種以上混合して用いてもよい。

【0016】また、必要に応じて、粘度低下のためにブチルグリシジリエーテル、フェニルグリシジリエーテル、クレシルグリシジリエーテル、脂肪族アルコールのグリシジリエーテルなどのようなモノエポキシ化合物を配合してもよい。

【0017】本発明で、エポキシ樹脂に使用される好ましい硬化剤であるアミン化合物としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジエチルアミノプロピルアミンのような脂肪族アミン；メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、N-アミノエチルピペラジンのような脂環式ポリアミン；メタキシレンジアミンのような芳香環を含む脂肪族ポリアミン；第1、第2、第3級アミン窒素を1分子中に有するポリエチレンイミン；メタフェニレンジアミン、メチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルフォンのような芳香族ポリアミン；上記脂肪族ポリアミンや、芳香環を含む脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミンなどのポリアミン化合物を公知の変性方法、例えば、エポキシ化合物との付加反応、アクリロニトリル、アクリル酸エステルなどとのマイケル付加反応、メチロール化合物とのマンニッヒ反応等で変性して得られる変性ポリアミン；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールのようなイミダゾール系化合物；トリスジメチルアミノメチルフェノールのような第3級アミン；トリスジメチルアミノメチルフェノールのトリ-2-エチルヘキシル酸塩等が挙げられる。

【0018】また、主としてダイマー酸とポリアミンの縮合反応により生成する市販のバーサミド(ヘンケン白水製)やトーマイド(富士化業工業製)、サンマイド

(三和化学工業製)、ラッカマイド(大日本インキ化業工業製)等の商品名で知られるポリアミドポリアミンが挙げられる。さらに、70~80℃で硬化可能なもの、例えば特開昭60-4524号、特開昭62-26523号、特開平1-254731号に示される潜在性硬化剤を用いることもできる。エポキシ樹脂に対しては、以上の主成分の他に、必要に応じて、無機系充填剤、例えば、シリカ、石英ガラス、マイカ、炭酸カルシウム、アルミナ、タルク、クレイ、黒鉛、カーボンブラックなどの粉末も添加できる。さらに、硬化性を向上させるために、フェノール、ノニルフェノール、サルチル酸、トリフェニルフォスファイトなどの公知の硬化促進剤を用いることもできる。

【0019】本発明で用いるポリウレタン系接着剤は、イソシアネート成分とポリオール成分を基本成分として含むもので、必要に応じ、触媒、安定化剤、顔料、充填剤、粘着付与剤等の補助成分が配合される。イソシアネート成分には、脂肪族系イソシアネート、脂環族系イソシアネートおよび芳香族イソシアネートの他、それらの変性体が包含される。脂肪族系イソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられ、脂環族系イソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネートが挙げられる。芳香族系イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート等が挙げられる。イソシアネート変性体としては、例えば、ウレタンプレポリマー、ヘキサメチレンジイソシアネートビューレット、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリマー、イソホロンジイソシアネートトリマー等が挙げられる。

【0020】ポリオール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン等の低分子量ポリオール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体等のポリエーテルポリオール；ポリカプロラクトン、ポリβ-メチルーδ-ブチロラクトン、ジオールと二塩基酸からのポリエステル等が挙げられる。その他、水酸基含有液状ポリブタジエン、ヒマシ油、ポリカーボネートジオール、アクリルポリオール等が挙げられる。

【0021】補助成分としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等のカップリング剤；テルペ

ン樹脂、フェノール樹脂、テルペン、ロジン樹脂、キシレン樹脂等の粘着付与剤；炭酸カネシウム、クレー、酸化チタン、カーボンブラック、アエロジル等の充填剤や揺変剤；紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐加水分解安定剤等の安定剤等が挙げられる。

【0022】本発明において、ウレタン系接着剤は、一液型および二液型のいずれの態様においても用いることができる。また、その硬化タイプには、二液混合による反応型、湿気硬化型および熱硬化型が包含される。

【0023】本発明で用いる反応型アクリル系接着剤は、アクリル系モノマーまたはオリゴマーを主成分とする液状の接着剤で、接着に際し、アニオン重合やラジカル重合、レドックス重合によって硬化するものである。このような反応型アクリル系接着剤としては、従来各種のものが知られており、例えば、2-シアノアクリル酸エステルを主成分とするアニオン重合型の瞬間接着剤や、メタクリル酸エステルを主成分とするレドックス重合型のアクリル系接着剤（SGA）、多官能アクリル酸エステルや多官能メタクリル酸エステルを主成分とする紫外線射によるラジカル重合型の紫外線硬化型接着剤等が挙げられる。

【0024】本発明では、接着作業に先立ち、ポリオレフィン系合成樹脂成形品（以下、単に成形品とも言う）の表面に紫外線を照射するが、この場合、照射する光は、300nm以下の領域に照射波長を持つ特殊な紫外線である。ポリオレフィン系樹脂成形品に対する紫外線の作用は波長により異なり、短波長の方がより効果的である。従って、300nm以下、好ましくは254nmより短波長の光エネルギーが全エネルギーの85%以上占めることが望ましく、さらには、185nm近辺を作用波長とする紫外線が好ましい。従って、紫外線照射ランプの材質は短波長の紫外線の透過率の高いものが好ましく、天然産石英ガラスよりも純度の高い合成石英ガラスが好ましい。

【0025】成形品の表面に紫外線を照射する場合、成形品とランプとの距離は、1～50cm程度で、さらに好ましくは5～30cmの範囲が好ましい。照射距離が1cm以下では過度に照射されて、成形品の表面が化学的に劣化する場合がある。また、この距離が50cm以上で照射強度が不十分で十分な接着力が得られないことがある。照射時間については任意であるが、これが短かすぎると十分な接着力が得られない場合があり、逆に時間が長すぎると（特に照射距離が短い場合）過度に照射されて樹脂の劣化現象をおこすことがあるので、20秒～5分程度が現実的な処理時間である。

【0026】本発明で成形品に接着剤を塗布する方法は限定されず、従来公知の各種の方法が成形品の形状に応じて適切に選択される。このような塗布方法としては、ハケ塗り法、スプレー法、浸漬法、ロールコート法等が挙げられる。

【0027】

【発明の効果】上述のように、本発明は、ポリオレフィン系合成樹脂成形品を特殊な紫外線を用いて表面処理し、硬化型の接着剤により接着する方法であり、従来接着困難とされていた表面活性の低いポリオレフィン系合成樹脂成形品に対し、簡便かつ安全で、公害問題を惹起せず、安いコストでかつ強固な接着力で各種材料を接着させることができ、工業的に有効な接着法を与えるものである。本発明の対象となるポリオレフィン系合成樹脂には、射出成形品、中空成形品、圧縮成形品、押出成形品（フィルム、シート、パイプ、異形押出品、押出被覆品）等が包含され、その成形品は、自動車部品、電気部品等の工業材料をはじめ、建築材料、包装材料、家庭用品、事務用品等広範囲に使用される。また、本発明において、ポリオレフィン系合成樹脂成形品に対する相手側の材料は、同種のポリオレフィン系合成樹脂であることができる他、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリイミド、フェノール樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ABS樹脂、ポリアセタール等の合成樹脂、アルミニウム、銅、鉄、ステンレススチール、亜鉛等の金属または合金のフィルムや板体もしくはその加工品、あるいは成形品；各種セラミックス成形品、クロス、繊維、紙、木材等が挙げられる。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、以下において示す部および%はいずれも重量基準である。

【0029】実施例1～14

（A）ポリオレフィン合成樹脂、（B）有機金属化合物を表1に示すように配合し、混練押出機（中谷機械株式会社製、NVC-50）を用いて組成物を得た。この組成物について、射出成形機（東芝機械株式会社、IS-100）を用い、厚さ3mmの板を成形した。

【0030】つぎにこの成形板を10mm幅にカットし、低圧水銀ランプ（セン特殊光源株式会社製、SUV-110）の下に置き、光源と成形板表面との距離を5cmに保ち、空気雰囲気中で2分間照射した。ただし、ここで使用した低圧水銀ランプは、185nmの波長に置ける光の透過率が85%以上である合成石英を用いて作成されたものである。

【0031】つぎにこの照射済み成形板に、下記の接着剤（C1～C3）を塗布し、アセトンでワイピングした軟鋼板（JIS G3141、125×25×1.6mm）を、オーバーラップ7mmで貼合わせ、クリップにて圧着し、80℃で1時間加熱処理した。このようにし

て得られた試験片の25℃における引張せん断接着強さを測定し、その結果を表1に示した。なお、引張せん断接着強さの測定は、インストロン万能試験機を用いて、クロスヘッドスピード5mm/minの条件で行った。

【0032】比較例1～4

表1に示したポリオレフィン樹脂成形板に前記実施例と同じ方法で紫外線を照射、接着し、得られた試験片のその引張せん断接着強さを測定した。その結果を表1に示す。

【0033】比較例5～6

表1に示したポリオレフィン系樹脂成形板について、紫外線を照射せずに接着した場合の試験片の引張せん断強さを表1に示す。なお、本実施例および比較例で用いたポリオレフィン合成樹脂、有機金属化合物、および接着剤の内容を以下に示す。

(A) ポリオレフィン合成樹脂

(A1) PP: 「エチレン・プロピレンブロック共重合体」(MFR=8g/10min) (日本石油化学株式会社製)

(A2) PE: 「高密度ポリエチレン」(密度=0.963, MFR=5g/10min) (日本石油化学株式会社製)

(B) 有機金属化合物

(B1) シラン系化合物: 「ビニルトリメトキシシラン」 「商品名: KBM1003 (信越化学工業株式会社製)

10

(B2) シラン系化合物: 「 β -(3, 4エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン」 「商品名: KBM303」 (信越化学工業株式会社製)

(B3) シラン系化合物: 「N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン」 「商品名: KBM603」 (信越化学工業株式会社製)

(B4) チタネート系化合物: 「トリプロピルトリイソステアロイルチタネート」 「商品名: KR TTS」 (味の素株式会社製)

(B5) アルミニウム系化合物: 「アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート」 「商品名: AL-M」 (味の素株式会社製)

(C) 接着剤

(C1) エポキシ系接着剤: ビスフェノールA型エポキシ樹脂、商品名「アラルダイトAW106」100重量部および硬化剤、商品名「ハードナーHV953U」80重量部 (いずれも長瀬チバ株式会社製) の混合物。両者は塗布の直前に混合した。

(C2) ウレタン系接着剤: 商品名「URALANE 5772A (主剤)」、「URALANE 5772B (硬化剤)」、主剤と硬化剤の混合比=100/23 (重量比)、(FURANE PRODUCTSCO. 製)

(C3) 反応型アクリル系接着剤: 商品名「ハードロックE-510K-07」 (電気化学工業株式会社製)

【0034】

【表1】

番 号	成分 (A)		成分 (B)		接 着 剤	引張せん断 接着強さ kg/cm ²
	種類	重量部	種類	重量部		
実施例 1	A 1	100	B 1	1.5	C 1	84
実施例 2	A 1	100	B 2	1.5	C 1	86
実施例 3	A 1	100	B 3	1.5	C 1	80
実施例 4	A 1	100	B 4	1.5	C 1	82
実施例 5	A 1	100	B 5	1.5	C 1	83
実施例 6	A 2	100	B 1	1.5	C 1	80
実施例 7	A 2	100	B 2	1.5	C 1	82
実施例 8	A 2	100	B 3	1.5	C 1	81
実施例 9	A 2	100	B 4	1.5	C 1	82
実施例 10	A 2	100	B 5	1.5	C 1	82
実施例 11	A 1	100	B 1	1.5	C 2	83
実施例 12	A 1	100	B 1	1.5	C 3	84
実施例 13	A 1	100	B 1	0.03	C 1	35
実施例 14	A 1	100	B 1	6.0	C 1	42
比較例 1	A 1	100			C 1	17
比較例 2	A 2	100			C 1	18
比較例 3	A 1	100			C 2	14
比較例 4	A 1	100			C 3	10
比較例 5	A 1	100			C 1	接着せず
比較例 6	A 2	100			C 1	接着せず

【0035】表1の結果からわかるように、本発明によ 40 させることができる。
れば、ポリオレフィン系樹脂成形品を強い接着力で接着